PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C08F 290/14, 290/06, C08G 18/67, C09D

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14721

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

1. Juni 1995 (01.06.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/03824

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. November 1994

(18.11.94)

(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 43 39 870.7

175/14, 151/08

23. November 1993 (23.11.93) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LETTMANN, Bern-bard [DE/DE]; Am Krug 9, D-48151 Münster (DE). REUSMANN, Gerhard [DE/DE]; Maximilianstrasse 58, D-48147 Münster (DE). WEGNER, Egon [DE/DE]; Breite Gasse 39-41, D-48143 Münster (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassene. Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A DOUBLE-LAYER COATING OF PAINT AND A WATER-BASED PAINT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ZWEISCHICHTIGEN LACKIERUNG UND WÄSSRIGE LACKE

(57) Abstract

The invention relates to a method of producing a double-layer coating of paint on a substrate surface. The process involves using a base paint containing a polymer as a binder, the said polymer can be obtained by the radical polymerisation, in an aqueous dispersion of a polyurethane resin with a medium molecular weight of 1,000 to 30,000 and on average 0.05 to 1.1 polymerisable double bonds per molecule, of an ethylenically unsaturated monomer or a mixture of ethylenically unsaturated monomers in the presence of a water-insoluble initiator or a mixture of water-insoluble initiators. The weight ratio of the polyurethane resin to the ethylenically unsaturated monomer or mixture of ethylenically unsaturated monomers is between 1:10 and 10:1.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem ein Basislack eingesetzt wird, der als Bindemittel ein Polymer enthält, das erhältlich ist, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 30.000 aufweist und im statistischen Mittel pro Molekul 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1:10 und 10:1 liegt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

					_
AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	ĦU	Ungara	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IR	iriand	PL	Polen
BR	Brasilien	TT	Italien	PT	Portugal
BY	Belants	JP	Japan	RO	Ruminien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CE	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	ĹĬ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tachechoslowakei	LU	Luxemburg ·	TG	Togo
cz	Techechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Мопасо	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dängmark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Pinniand	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	٧N	Vietnam

Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung und wäßrige Lacke

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem
- (1) ein pigmentierter wäßriger Basislack auf die
 10 Substratoberfläche aufgebracht wird,
 - (2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,
- 15 (3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- (4) die Basislackschicht zusammen mit der Decklack-schicht eingebrannt wird.

Die Erfindung betrifft auch wäßrige Lacke, die als pigmentierte Basislacke in diesem Verfahren einsetzbar sind.

Das oben beschriebene Verfahren wird insbesondere zur Herstellung von zweischichtigen Automobil-Decklackierungen des basecoat-clearcoat-Typs eingesetzt. Dabei hängt die Qualität der nach diesem Verfahren hergestellten zweischichtigen Lackierung ganz wesentlich von

- stellten zweischichtigen Lackierung ganz wesentlich vor dem in Stufe (1) des Verfahrens eingesetzten wäßrigen Basislack ab.
- In der EP-A-353 797 werden wäßrige Lacke beschrieben, 35 die als Basislacke in Stufe (1) des oben beschriebenen Verfahrens eingesetzt werden können. Die in der

10

15

EP-A-353 797 beschriebenen wäßrigen Lacke enthalten als Bindemittel ein Polymer, das erhältlich ist, indem Acrylat und/oder Methacrylatmonomere in Gegenwart eines anionischen Polyurethanharzes, das auch Vinylgruppen enthalten kann, einer durch wasserlösliche Initiatoren gestarteten Emulsionspolymerisation unterworfen werden.

Wenn die in der EP-A-353 797 beschriebenen wäßrigen Lacke als Basislacke in dem oben beschriebenen Verfahren eingesetzt werden, werden zweischichtige Lackierungen erhalten, die eine unbefriedigende Stabilität gegenüber kondensierter Feuchtigkeit aufweisen. Dieser Nachteil tritt insbesondere bei Reparaturlackierungen, die nur bei Temperaturen von bis zu 80 °C ausgehärtet werden, zutage. Außerdem zeigen die in der EP-A-353 797 beschriebenen wäßrigen Lacke eine unbefriedigende Lagerstabilität, wenn sie ein Melaminharz als zusätzliche Bindemittelkomponente enthalten.

20 In der EP-A-297 576 wird ein Verfahren zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen der oben beschriebenen Art beschrieben, wobei als Basislack wäßrige Lacke eingesetzt werden, die eine wäßrige Dispersion eines Polymeren enthalten, die erhältlich ist, indem ethylenisch ungesättigte Monomere in einer wäßrigen Dispersion in 25 Gegenwart eines harnstoffgruppenhaltigen Polyurethanharzes, das keine Vinylgruppen enthält, polymerisiert werden. Wenn die in der EP-A-297 576 beschriebenen wäßrigen Lacke in dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen als Basis-30 lacke eingesetzt werden, dann werden zweischichtige Lackierungen erhalten, die hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Kondenswasser verbesserungsbedürftig sind. Außerdem werden bei den in der EP-A-297 576 beschriebenen wäßrigen Lacke oft mangelnde Lagerstabi-35

lität und auf Unverträglichkeiten zurückzuführende

10

15

20

Störungen beobachtet, wenn Kombinationen aus verschiedenen Bindemitteln eingesetzt werden.

In der DE-A-40 10 176 wird ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung beschrieben, bei dem ein wäßriger Basislack eingesetzt wird, der als Bindemittel ein Polymer enthält, das erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart eines Polyurethanharzes, das polymerisierbare Doppelbindungen enthält, polymerisiert werden und das so erhaltene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Dispersion überführt wird. Wenn in dem in der DE-A-40 10 176 beschriebenen Verfahren metallpigmenthaltige Basislacke eingesetzt werden, werden zweischichtige Metalleffektlackierungen erhalten, die hinsichtlich ihres Metalleffektes verbesserungsbedürftig sind. Außerdem wird bei der Herstellung der in der DE-A-40 10 176 beschriebenen wäßrigen Basislacke nachteiligerweise eine große Menge an organischen Lösemitteln benötigt.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen der oben beschriebenen Art, mit dem zweischichtige Lackierungen erhalten werden, die im Vergleich zum Stand der Technik verbesserte Eigenschaften haben und insbesondere die oben beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht bzw. in vermindertem Ausmaß aufweisen.

30

35

25

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem die oben beschriebenen Stufen (1) bis (4) durchlaufen werden und das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Basislack als Bindemittel ein Polymer enthält, das erhältlich ist,

10

indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von
1.000 bis 30.000 aufweist und im statistischen Mittel
pro Molekül 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder
ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in
Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer
Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch
polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1:10 und 10:1 liegt,
gelöst.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 15 zweischichtigen Lackierungen weisen in den Fällen, in denen ein metallpigmenthaltiger Basislack eingesetzt wird, einen ausgezeichneten Metalleffekt auf. Die Haftung zwischen Basislackschicht und Substrat sowie die Haftung zwischen Basislackschicht und Klarlackschicht 20 ist ausgezeichnet. Außerdem weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten zweischichtigen Lackierungen eine sehr gute Beständigkeit gegenüber hoher Luftfeuchtigkeit auf. Die erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Basislacke sind lagerstabil und weisen 25 auch beim Einsatz von Kombinationen aus verschiedenen Bindemitteln keine auf Unverträglichkeitserscheinungen zurückzuführende Störungen auf.

Die wäßrige Dispersion des Polyurethanharzes, in der das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch polymerisiert wird, ist herstellbar, indem aus

î.)

- (a) einem Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder einem Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen und
- (b) einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten, gegebenenfalls zusammen mit einem
 Monoisocyanat oder einem Gemisch aus Monoisocyanaten und
- (c) einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber
 Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine
 zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül
 aufweist oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen oder
- (d) einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen oder
 - (e) einer Mischung aus den Komponenten (c) und (d) und
- 25 (f) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe enthält oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen und
- (g) gegebenenfalls einer Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 399 oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
- ein Polyurethanharz, das ein zahlenmittleres Molekular-

35

gewicht von 1.000 bis 30.000, vorzugsweise 1500 bis 20.000 aufweist und im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1, vorzugsweise 0,2 bis 0,9 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, hergestellt und in Wasser dispergiert wird.

Das Polyurethanharz kann sowohl in Substanz als auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden.

Das Polyurethanharz kann durch gleichzeitige Umsetzung 10 aller Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In vielen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, das Polyurethanharz stufenweise herzustellen. So ist es zum Beispiel möglich, aus den Komponenten (a) und (b) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das 15 dann mit der Komponente (c) oder (d) oder (e) weiter umgesetzt wird. Weiter ist es möglich, aus den Komponenten (a) und (b) und (c) oder (d) oder (e) und gegebenenfalls (f) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann mit der Komponente (g) zu einem 20 höhermolekularen Polyurethanharz umgesetzt werden kann. Die Umsetzung mit der Komponente (g) kann in Substanz oder - wie beispielsweise in der EP-A-297 576 beschrieben - in Wasser durchgeführt werden. In den Fällen, in denen als Komponente (f) eine Verbindung eingesetzt 25 wird, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, kann in einer ersten Stufe aus (b) und (f) ein isocyanatgruppenhaltiges Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann. 30

Die Umsetzung der Komponenten (a) bis (g) kann auch in Gegenwart von Katalysatoren, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat und tertiären Aminen durchgeführt werden.

Die einzusetzenden Mengen an Komponente (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) ergeben sich aus dem anzustrebenden zahlenmittleren Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl. Die polymerisierbaren Doppelbindungen können durch Einsatz von polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende (a) Komponenten und/oder polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende (b) Komponenten und/oder die Komponente (f) in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Es ist bevorzugt, die polymerisierbaren Doppelbindungen über die Komponente (f) einzuführen. Außerdem ist es bevorzugt, Acrylat-, Methacrylat oder Allylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Gruppen in die Polyurethanharzmoleküle einzuführen.

15

20

25

30

:.)

10

Als Komponente (a) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel

H(-0-(CHR¹)_n-)_mOH, wobei R¹ = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, n=2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und m=2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)gly-kole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)gly-kole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly(oxypropylen)

Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen
Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen
Diol n hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxy-

glykole im Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000.

carbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäure mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethy-10 lenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit zugesetzt werden. Die Säurekomponente des 15 Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 44, bevorzugt 4 bis 36 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, 20 Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, 25 soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend 30 sein.

Es können auch Polyesterdiole eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Poly-

30

35

esteranteilen der Formel $(-\text{CO-(CHR}^2)_n\text{-CH}_2\text{-0})$ aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent \mathbb{R}^2 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte epsilon-Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R²-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise epsilon-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Wenn über die Komponente (a) polymerisierbare Doppelbindungen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden sollen, dann müssen (a) Komponenten eingesetzt werden, die polymerisierbare Doppelbindungen enthalten. Als Beispiele für solche (a) Komponenten werden Polyesterpolyole, vorzugsweise Polyesterdiole genannt, die unter Verwendung von polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Polyolen oder Polycarbonsäuren, vorzugsweise polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Polyolen hergestellt worden sind. Als Beispiele für polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Polyole werden genannt: Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether, Pentaerythritmono- und Pentaerythritdiallyl ther.

20

25

30

Als Komponente (b) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele für cycloaliphatische Polyisocyanate sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie die
Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate wie
Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat
und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Aliphatische
Diisocyanate sind Verbindungen der Formel

ocn-(cr32)r-nco

worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R³, das gleich oder verschieden sein kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyletimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Als weiteres Beispiel für ein aliphatisches Diisocyanat wird Tetramethylxyloldiisocyanat genannt.

Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Hexamethy-15 lendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Tetramethylxyloldiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat ein-

30

35

11

gesetzt.

Die Komponente (b) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polyisocyanate so zusammengesetzt sein, daß kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente (b) kann neben Diisocyanaten auch einen Anteil an Polyisocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B. Triisocyanate - enthalten.

Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die 10 durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit Polyolen oder Polyaminen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats 15 oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, 1-(1-iso-20 cyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl) Benzol und Stearylisocyanat.

Um das in Rede stehende Polyurethanharz in Wasser stabil dispergieren zu können, muß es hydrophile Gruppen enthalten. Diese hydrophilen Gruppen werden durch die Komponente (c) oder die Komponente (d) oder die Komponente (e) in das Polyurethanharz eingeführt. Die zur Anionenbildung befähigten Gruppen der Komponente (c) werden vor oder während der Dispergierung des Polyurethanharzes in Wasser mit einer Base, vorzugsweise einem tertiären Amin, wie z.B. Dimethylethanolamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin neutralisiert, so daß das Polyurethanharz nach der Neutralisation anionische Gruppen enthält. In dem Falle, in dem ausschließlich di Komponente (c) als hydrophile Grup-

10

15

20

25

30

35

pen liefernde Komponente eingesetzt wird, wird die Komponente (c) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz eine Säurezahl von 15 bis 80, vorzugsweise 20 bis 60, aufweist. In dem Fall, in dem ausschließlich die Komponente (d) als hydrophile Gruppen liefernde Komponente eingesetzt wird, wird die Komponente (d) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew. % Oxyalkylengruppen enthält, wobei evtl. durch die Komponente (a) eingeführte Oxyalkylengruppen mit einzurechnen sind. In dem Fall, in dem die Komponente (e) als hydrophile Gruppe liefernde Komponente eingesetzt wird, liegen die einzusetzenden Mengen an Komponente (c) und (d) entsprechend dem Mischungsverhältnis zwischen den oben angegebenen Werten für die Fälle, in denen die Komponente (c) bzw. (d) als alleiniger Lieferant für hydrophile Gruppen eingesetzt werden. Im übrigen kann der Fachmann die Mengen an einzusetzender Komponente (c), (d) oder (e) problemlos durch einfache Routineversuche ermitteln. Er muß lediglich mittels einfacher Reihenversuche prüfen, wie hoch der Anteil an hydrophilen Gruppen mindestens sein muß, um eine stabile wäßrige Polyurethanharzdispersion zu erhalten. Er kann selbstverständlich auch noch allgemein übliche Dispergierhilfsmittel, wie z.B. Emulgatoren mitverwenden, um die Polyurethanharzdispersionen zu stabilisieren. Die Mitverwendung von Dispergierhilfsmitteln ist jedoch nicht bevorzugt, weil dadurch im allgemeinen die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der erhaltenen Lackierungen erhöht wird.

Als Komponente (c) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundare Ami-

nogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponente (c) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α-ständigen Kohlenstoffatom ein-5 gesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für die Komponente (c) sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α, α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel 15

 R^4 -C(CH₂OH)₂COOH, wobei

R⁴ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht.

Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise a,w-Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

30

35

25

20

Mit Hilfe der Komponente (d) können Poly(oxyalkylen) - gruppen als nichtionische stabilisierende Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Als Komponente (d) können beispielsweise eingesetzt werden:
Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel R'O-(-CH₂-CHR"-O-)_n H in der R' für einen Alkyl-

rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R" für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht.

Die Komponente (f) dient zur Einführung von polymeri-5 sierbaren Doppelbindungen in die Polyurethanharzmolekule. Es ist bevorzugt, als Komponente (f) eine Verbindung einzusetzen, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reakive Gruppe und eine polymerisierbare Doppelbindung enthält. Besonders bevorzugt werden als Kom-10 ponente (f) Verbindungen eingesetzt, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung noch zwei gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten. Als Beispiele für gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen werden -OH, -SH, > NH und -NH₂-Gruppen genannt, wobei -OH, > NH und 15 NH2-Gruppen bevorzugt sind. Als Beispiele für Verbindungen, die als Komponente (f) eingesetzt werden können, werden genannt: Hydroxy(meth)acrylate, insbesondere Hydroxyalkyl(meth)-acrylate wie Hyroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl- oder Hydroxyhexyl(meth)-20 acrylat und 2,3-Dihydroxypropyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropylmonoallylether, 2,3-Dihydroxypropansäureallylester, Glycerinmono(meth)acrylat, Glycerinmonoallylether, Pentaerythritmono(meth)acrylat, Pentaerythritdi(meth)acrylat, Pentaerythritmonoallylether, 25 Pentaeythritdiallylether, Trimethylolpropanmonoallylether, Trimethylpropanmono(meth)acrylat und Trimethylolpropandiallylether. Als Komponente (f) wird vorzugsweise Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmono(meth)acrylat, Pentaerythritdi(meth)acrylat, Penta-30 erythritdiallyether, Glycerinmonoallylether und Trimethylolpropanmono(meth)acrylat eingesetzt. Als Komponente (f) werden besonders bevorzugt Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether und 2,3-Dihydroxypropansäureallylester eingesetzt. Es ist bevor-35 zugt, die (f) Komponenten, die mindestens zwei gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten, kettenständig (nicht endständig) in die Polyurethanmoleküle einzubauen.

Als Komponente (g) können beispielsweise Polyole mit 5 bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 10 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden. Die Polyole werden 15 im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponente (a) und (g) eingesetzt.

Als Komponente (g) können auch Di- und/oder Polyamine 20 mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind 25 Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, 30 Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Menthandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamine und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-35 trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als Kom-

ponente (g) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethylhexylamin genannt.

Das in den erfindungsgemäß eingesetzten Basislacken enthaltene Bindemittel ist erhältlich, indem in der oben beschrieben wäßrigen Polyurethanharzdispersion ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomer bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomer ren zwischen 1:10 und 10:1, vorzugsweise zwischen 1:2 und 2:1 liegt.

Als ethylenisch ungesättigte Monomeren können eingesetzt werden:

25

(i) aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, die weder Hydroxyl- noch Carboxylgruppen enthalten oder ein Gemisch aus solchen Estern und

30

- (ii) mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
- 35 (iii) mindestens eine Carboxylgruppe im Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein

Gemisch aus solchen Monomeren und

5

30

35

- (iv) weitere von (i), (ii) und (iii) verschiedene
 ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein
 Gemisch aus solchen Monomeren und
- (v) polyungesättigte Monomere, insbesondere ethylenisch polyungesättigte Monomere
- sowie Mischungen aus den Komponenten (i), (ii), (iii), (iv) und (v).

Als ethylenisch ungesättigte Monomere werden vorzugsweise Mischungen eingesetzt, die aus 40 bis 100, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.% der Komponente (i), 0 bis 30,
vorzugsweise 0 bis 25 Gew.% der Komponente (ii), 0 bis
10, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.%, ganz besonders bevorzugt 0 Gew.% der Komponente (iii) und 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.% der Komponente (iv) sowie 0
bis 5, vorzugsweise 0 Gew.% der Komponente (v), wobei
die Summe der Gewichtsanteile von (i), (ii), (iii),
(iv) und (v) stets 100 Gew.% ergibt.

Als Komponente (i) können z.B. eingesetzt werden:

Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Alkylacrylate
und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen
im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-,
Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat
und -methacrylat oder Gemische aus diesen Monomeren.

Als Komponente (ii) können z.B. eingesetzt werden:
Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder
einer anderen a,B-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol
ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie
können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid

erhalten werden. Als Komponente (ii) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige
Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat oder
4-Hydroxybutyl(meth)acrylat genannt. Entsprechende
Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B.
Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnlichen Säuren mit bis
zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch
eingesetzt werden.

15

20

10

5

Als Komponente (iii) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt.

Als Komponente (iv) können z.B. eingesetzt werden:
vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,
a-Alkylstyrol und Vinyltoluol, Acryl- und Methacrylamid und Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus
diesen Monomeren.

Als Komponenten (v) können Verbindungen eingesetzt
werden, die mindestens zwei radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen im Molekül enthalten. Als Beispiele werden genannt: Divinylbenzol, p-Methyldivinylbenzol, o-Nonyldivinylbenzol, Ethandioldi(meth)acrylat,
1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Penta-

erythritdi(meth) acrylat, Allylmethacrylat, Diallyl-phthalat, Butandioldivinylether, Divinylethylenharn-stoff, Divinylpropylenharnstoff, Maleinsäurediallylester usw.

5

10

15

Als wasserunlösliche Initiatoren können beispielsweise wasserunlösliche Azoverbindungen und wasserunlösliche Peroxyverbindungen eingesetzt werden. Als Beispiele für wasserunlösliche Azoverbindungen werden 2,2-Azo-bis-(isobutyronitril), 2,2'-Azo-bis-(isovaleronitril), 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonitril) und 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril) genannt. Als Beispiele für wasserunlösliche Peroxyverbindungen werden t-Amylperoxyethylhexanoat, t-Butylperoxyethylhexanoat, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und 1,1-Dimethyl-3-hydroxybutyl-(1)-peroxyethylhexanoat genannt.

Es können selbstverständlich auch Polymerisationsregler zugesetzt werden.

20

25

30

35

Die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. der Mischung aus ethylenisch ungesättigen Monomeren kann durchgeführt werden, indem das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. die Mischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren der wäßrigen Polyurethanharzdispersion langsam zugesetzt werden. Dabei ist es möglich, sowohl die gesamte Menge der Monomeren auf einmal zuzugeben als auch nur einen Teil vorzulegen und den Rest im Verlauf der Reaktion nachzudosieren. Die zu polymerisierenden Monomere können jedoch auch mit Hilfe eines Teils der Polyurethanharzdispersion und Wasser in eine Präemulsion gebracht werden, die dann langsam der Vorlage zugesetzt wird. Die Zulaufzeit der zu polymerisierenden Monomere beträgt im allgemeinen 2 - 8, vorzugsweise etwa 3 - 4 Stunden.

15

20

Die wasserunlöslichen Initiatoren können der Vorlage zugesetzt werden oder zusammen mit den Monomeren zugetropft werden. Sie können auch anteilsweise der Vorlage zugegeben werden, die einen Teil der Monomeren enthält. Der Rest an Initiator wird dann mit den restlichen Monomeren zudosiert. Die Reaktionstemperatur ergibt sich aus der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators bzw. Initiatorgemisches und kann gegebenenfalls durch geeignete organische Redoxsysteme herabgesetzt werden. Die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. der Mischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von 30 bis 100 °C, insbesondere bei einer Temperatur von 60 bis 95 °C. Wenn bei Überdruck gearbeitet wird, können die Reaktionstemperaturen über 100 °C ansteigen.

Das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren ist so auszuwählen, daß die auf die oben beschriebene Art und Weise erhaltenen Bindemittel eine Hydroxylzahl von 0 - 100, vorzugsweise 0 - 80 und eine Säurezahl von 10 - 40, vorzugsweise 15 - 30 aufweisen.

Aus den auf die oben beschriebene Art und Weise hergestellten wäßrigen Bindemitteldispersionen kann der
Fachmann wäßrige Lacke herstellen, die in dem oben
beschriebenen Verfahren zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen als Basislacke eingesetzt werden
können. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um ein
Verfahren zur serienmäßigen Herstellung einer zweischichtigen Lackierung oder um ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung für Reparaturzwecke handelt.

In Stufe (3) des oben beschriebenen Verfahrens können im Prinzip alle für dieses Verfahren geeigneten WO 95/14721 PCT/EP94/03824

21

transparenten Decklacke, wie z.B. konventionelle transparente Decklacke auf Basis organischer Lösemittel, wäßrige transparente Decklacke oder transparente Pulverlacke verwendet werden.

5

10

15

20

25

30

35

Die erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Basislacke können neben dem erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel noch weitere wasserverdünnbare Kunstharze, wie z.B. Aminoplastharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze, Polyesterharze usw. enthalten. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Basislacke besteht darin, daß das erfindungsgemäß eingesetzte Bindemittel mit vielen zusätzlich eingesetzten Bindemitteln, wie z.B. Aminoplastharzen und Polyesterharzen gut verträglich ist.

Als Pigmente können die erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw., farbgebende Pigmente auf organischer Basis sowie übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen ...) und nichtmetallische Effektpigmente (z.B. Perlglanz bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen. Die erfindungsgemäßen Basislacke enthalten vorzugsweise mindestens ein Metallpigment und/oder ein nichtmetallisches Effektpigment.

Mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Lacken können auch ohne Überlackierung mit einem transparenten Decklack qualitativ hochwertige Lackierungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden. Der Auftrag kann direkt rfolgen oder, wie in der Automobilindustrie üblich,

nach Aufbringen einer Elektrotauchgrundierung und eines Füllers.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke können durch Spritzen, Rakeln, Tauchen, Walzen, vorzugsweise durch elektrostatisches und pneumatisches Spritzen appliziert werden. In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Alle Angaben zu Prozenten und Teilen sind Gewichtsangaben, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

1. <u>Herstellung einer erfindungsgemäßen Bindemittel-</u>dispersion

15

20

25

30

35

10

5

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung werden 178,5 g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus dimerisierter Fettsäure (Pripo 1013), Isophthalsäure und Hexandiol-1,6) mit einer Hydroxylzahl von 80 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 nach Zusatz von 20,8 g Dimethylolpropionsäure und 7,4 g Trimethylolpropanmonoallylether in 44,6 g N-Methylpyrrolidon und 80,9 g Methylethylketon gelöst. Danach werden bei 45 °C 90,7 g Isophorondiisocyanat zugegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird langsam auf 80°C erwarmt. Es wird bei dieser Temperatur gehalten, bis der NCO-Gehalt 1,8 % beträgt. Dann werden nach Abkühlen auf 50°C schnell hintereinander 14,9 g Triethylamin und 535,3 g deionisiertes Wasser zugegeben. Nach 15 Minuten wird dem gut dispergierten Harz ein Gemisch aus 7,6 g Aminoethylethanolamin und 19,3 g deionisiertem Wasser zugesetzt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht und das Methylethylketon im Vakuum abdestilliert. Die so erhaltene Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 34.3 Gew.% (60 min bei 130 °C) und einen pH-Wert von

8,0 auf.

514.7 g der oben hergestellten Polyurethanharzdispersion werden mit 277,7 g deionisiertem Wasser verdünnt. Nach Erwärmen auf 85°C wird ein Gemisch aus 50,1 g Styrol, 50,1 g Methylmethacrylat, 37,5 g n-Butylacrylat und 37,5 g Hydroxyethylmethacrylat innerhalb von 3,5 Stunden langsam zugegeben. Mit Beginn der Zugabe dieser Mischung wird eine Lösung von 2,6 g t-Butylperoxyethylhexanoat in 30 g Methoxypropanol innerhalb von 4 Stun-10 den zugegeben. Anschließend wird so lange bei 85°C gehalten bis die Monomeren vollständig abreagiert sind. Gegebenenfalls wird Initiator nachgegeben. Schließlich wird gegebenenfalls angefallenes Koagulat abfiltriert. Das Gewichtsverhältnis Polyurethanharz zu Acrylatmono-15 meren beträgt 1:1. Die so erhaltene Dispersion zeigt eine sehr gute Lagerstabilität und weist einen Feststoffgehalt von 34,8 Gew.% (60 min bei 130 °C) und einen pH-Wert von 7,2 auf.

20

2. Herstellung eines erfindungsgemäßen Basislackes

2.1 Herstellung einer Pigmentpaste

25

30

40 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt: 65 %) werden mit einem Gemisch aus 10 g Wasser,
10 g Butoxyethanol, 15 g eines handelsüblichen Hexamethoxymethylmelaminharzes und 70 g einer gemäß der
Lehre der WO 92/15405 hergestellten 31 Gew.% igen Polyurethanharzdispersion angeteigt.

2.2 <u>Herstellung des Basislackes</u>

35 306 g der gemäß Punkt 1. hergestellten Bindemitteldispersion werden unter Rühren mit 5 g n-Methylmorpholin

10

20

25

und 79 g Butoxyethanol vermischt.

Anschließend werden 250 g einer 3 %igen handelsüblichen Verdickerlösung auf Basis einer Polyacrylatdispersion unter Rühren zugegeben und mit N-Methylmorpholin auf einen pH-Wert zwischen 7,3 und 7,6 eingestellt. Dann wird die gemäß Punkt 2.1 hergestellte Pigmentpaste unter Rühren langsam zugegeben. Danach werden unter Rühren (ca. 800 U/min) 143 g Wasser langsam zugegeben. Schließlich wird mit Wasser auf eine Spritzviskosität von 30 s nach DIN 53211 eingestellt.

Herstellung einer Zweischichtlackierung unter з. Verwendung eines erfindungsgemäßen Basislackes 15

Der gemäß Punkt 2.2 hergestellte Basislack wird mit einer Fließbecherpistole auf ein mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack und mit einem handelsüblichen Füller lackiertes Karosserieblech so aufgebracht, daß der 5 min bei 20 °C und 10 min bei 80 °C getrocknete Basislackfilm eine Trockenfilmdicke von etwa 15 µm aufweist. Auf den so getrockneten Basislackfilm wird ein handelsüblicher 2-Komponenten Klarlack überlackiert und 30 min lang bei 130 °C eingebrannt. Die Trockenfilmdicke der Klarlackschicht beträgt ca. 40 μm . Die so erhaltene Zweischichtlackierung weist einen ausgezeichneten Metalleffekt auf. Mehrere Tests nach der sogenannten Klebebandabrißmethode zeigen, daß die Haftung sowohl zwischen Basislackschicht und Klarlackschicht 30 als auch die Haftung zwischen Füllerschicht und Basislackschicht ausgezeichnet ist. Um die Überlackierbarkeit mit einer Reparaturlackierung zu testen, wird der gemäß Punkt 2.2 hergestellte Basislack über die eingebrannte Zweischichtlackierung mit einer Fließbecher-35 pistole so aufgebracht, daß der 5 min bei 20°C und 10

WO 95/14721 PCT/EP94/03824

25

min bei 80°C getrocknete Basislackfilm eine Trockenfilmdicke von etwa 15 µm aufweist. Auf den so getrockneten Basislackfilm wird dann ein 2-Komponenten-Klarlack lackiert und 30 min lang bei 80 °C ausgehärtet. 5 Die so erhaltene Reparaturlackierung weist einen ausgezeichneten Metalleffekt auf. Nach 240-stündiger Lagerung bei 40°C und 95 bis 100 % Luftfeuchtigkeit zeigt die Lackierung sowohl ohne als auch mit überlackierter Reparaturlackierung nach einer Regenerationsphase von einer Stunde keine Blasen, Quellungen oder Vermattungen.

Vergleichsversuch

15

10

Es wird, wie unter den Punkten 1 bis 3 beschrieben, verfahren mit der einzigen Ausnahme, daß anstelle der gemäß Punkt 1 hergestellten erfindungsgemäßen Bindemitteldispersion eine äquivalente Menge der in Beispiel 1 der EP-A-353 797 beschriebenen Bindemitteldispersion eingesetzt wird. Es werden Lackierungen erhalten, die eine unbefriedigende bis völlig unzureichende Stabilität gegen hohe Luftfeuchtigkeit aufweisen.

25

20

WO 95/14721 PCT/EP94/03824

26

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

5

- ein pigmentierter wäßriger Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack 10 ein Polymerfilm gebildet wird,
 - auf der so erhaltenen Basislackschicht ein (3) transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

15

20

(4) die Basislackschicht zusammen mit der Decklackschicht eingebrannt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack als Bindemittel ein Polymer enthält, das erhältlich ist, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 30.000 aufweist und im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1 polyme-25 risierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radika-30 lisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1:10 und 10:1 liegt.

35

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz Acrylat-, Methacrylatund/oder Allylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Gruppen enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz anionisch ist und eine Säurezahl von 20 bis 60 aufweist.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als ethylenisch ungesättigte Monomere ein Gemisch aus
- (i) 40 bis 100 Gew. eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure, der weder Hydroxylnoch Carboxylgruppen enthält oder eines Gemisches aus solchen Estern,
- 20 (ii) 0 bis 30 Gew.% eines mindestens eine
 Hydroxylgruppe im Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder
 eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- 25 (iii) 0 bis 10 Gew.% eines mindestens eine
 Carboxylgruppe im Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder
 eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- 0 bis 50 Gew.% eines von (i), (ii) und
 (iii) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus
 solchen Monomeren und
- 35 (v) 0 bis 5 Gew. eines ethylenisch polyungesättigten Monomeren oder eines Gemisches

aus solchen Monomeren,

eingesetzt werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (i), (ii), (iii), (iv) und (v) stets 100 Gew.% ergibt.

- Wäßrige Lacke, dadurch gekennzeichnet, saß sie als 5. Bindemittel ein Polymer enthalten, das erhältlich ist, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Moleku-10 largewicht von 1.000 bis 30.000 aufweist und im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegen-15 wart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch 20 aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1:10 und 10:1 liegt.
- 6. Wäßrige Lacke nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz Acrylat-, Methacrylat- und/oder Allylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Gruppen
 enthält.
- 7. Wäßrige Lacke nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz anionisch ist und eine Säurezahl von 20 bis 60 aufweist.
- 8. Wäßrige Lacke nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als ethylenisch ungesättigte Monomere ein Gemisch aus

5	(i)	40 bis 100 Gew. t eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure, der weder Hydroxylnoch Carboxylgruppen enthält oder eines Gemisches aus solchen Estern,
10	(ii)	O bis 30 Gew. teines mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül tragenden ethy- lenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
15	(iii)	O bis 10 Gew.% eines mindestens eine Carboxylgruppe im Molekül tragenden ethy- lenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
20	(iv)	0 bis 50 Gew.% eines von (i), (ii) und (iii) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches au solchen Monomeren und
25	(v)	0 bis 5 Gew. teines ethylenisch polyunge sättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
	teile '	etzt werden, wobei die Summe der Gewichtsan- von (i), (ii), (iii), (iv) und (v) stets 100 ergibt.
30	Ansprü Verfah	dung der wäßrigen Lacke nach einem der che 5 bis 8 als Basislacke in einem ren zur Herstellung von zweischichtigen rungen auf Substratoberflächen, bei dem
35		in niem meinster wäßriger Basislack auf die

WO 95/14721 PCT/EP94/03824

30

Substratoberfläche aufgebracht wird,

(2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,

5

- (3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- 10 (4) die Basislackschicht zusammen mit der Decklackschicht eingebrannt wird.
- 10. Verwendung der wäßrigen Lacke nach einem der Ansprüche 5 bis 8 zur Lackierung von Automobilka-rosserien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No-PCT/EP 94/03824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F290/14 C08F290/06 C08G18/67 C09D151/08 CO9D175/14 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 CO8F CO8G CO9D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-10 EP,A,O 522 420 (HOECHST) 13 January 1993 X see claims 1-5,7 see column 1, line 47 - column 2, line 4 see column 4, line 25 - line 48 see column 5, line 44 - column 6, line 4 see column 6, line 32 - line 57 see column 7, line 13 - line 53 see column 10, line 3 - line 42 1-8 X EP,A,O 183 119 (RESEM S.P.A.) 4 June 1986 see claims 1-7 see page 4, paragraph 4 - page 5, paragraph 2 see page 6, paragraph 4 see page 8, paragraph 5 - page 9, paragraph 1 see page 10, paragraph 7 - page 11, paragraph 2 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Χł * Special categories of cited documents: "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) Y document of particular relevance; the daimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document, such combination being obvious to a person stilled in the art. document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 3 0. 03. 95 9 March 1995 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2230 HV Ripwijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 Van Puymbroeck, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No PCT/EP 94/03824

		PC1/EP 94/03624
	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Industrial No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
(EP,A,O 350 040 (PRESIDENZA DEL CONSIGLIO) 10 January 1990 see claims 1,2,6,7,11,12,14 see page 4, line 1 - line 21 see page 4, line 47 - page 5, line 23	1-8
	DE,A,40 10 176 (BASF LACKE) 2 October 1991 cited in the application see claims 1,5,6 see page 4, line 20 - line 57	1
	EP,A,O 098 752 (RESEM S.P.A.) 18 January 1984 see claims 1,2,7 see page 11, line 22 - page 13, line 9 see page 14, line 9 - line 14	1
	EP,A,O 401 565 (PPG INDUSTRIES) 12 December 1990 see claims 1,3,7-9,15 see examples 1,2	1,9,10
A	EP,A,O 424 705 (BASF) 2 May 1991 see claims 1,13-15 see page 4, line 19 - page 6, line 12 see page 6, line 57 - page 7, line 33	1
•		

L____

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Iz. ational Application No PCT/EP 94/03824

		PCI/LI	51,700011
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0522420	13-01-93	DE-A- 4122266 AU-A- 1939292 JP-A- 5194688	07-01-93 07-01-93 03-08-93
EP-A-0183119	04-06-86	JP-A- 61115926	03-06-86
EP-A-0350040	10-01-90	DE-D- 68918014 DE-T- 68918014 ES-T- 2059643 JP-A- 2086610 US-A- 5023294	13-10-94 22-12-94 16-11-94 27-03-90 11-06-91
DE-A-4010176	02-10-91	AT-T- 110749 DE-D- 59102754 WO-A- 9115528 EP-A- 0521928 ES-T- 2064096 JP-T- 5501124 US-A- 5334420	15-09-94 06-10-94 17-10-91 13-01-93 16-01-95 04-03-93 02-08-94
EP-A-0098752	18-01-84	JP-B- 6043476 JP-A- 59030814 US-A- 4497932	08-06-94 18-02-84 05-02-85
EP-A-0401565	12-12-90	AU-B- 612933 AU-A- 5479990 CA-A- 2016097 CN-A- 1047685 DE-D- 69016264 JP-A- 3012461 KR-B- 9310435 US-A- 5071904	18-07-91 24-01-91 30-11-90 12-12-90 09-03-95 21-01-91 25-10-93 10-12-91
EP-A-0424705	02-05-91	US-A- 5169719 AU-B- 635768 AU-A- 6226490 CA-A- 2021326 JP-A- 3166212	08-12-92 01-04-93 11-04-91 07-04-91 18-07-91

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. Ationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03824

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F290/14 C08F290/06 C08 C08G18/67 CO9D175/14 C09D151/08 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 COSF COSG COSD Recherchierte aber nicht zum Mindestprüstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gehiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. EP,A,O 522 420 (HOECHST) 13. Januar 1993 1-10 X siehe Ansprüche 1-5,7 siehe Spalte 1, Zeile 47 - Spalte 2, Zeile siehe Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 48 siehe Spalte 5, Zeile 44 - Spalte 6, Zeile siehe Spalte 6, Zeile 32 - Zeile 57 siehe Spalte 7, Zeile 13 - Zeile 53 siehe Spalte 10, Zeile 3 - Zeile 42 X Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dohument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kam allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L' Veröffendichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweischhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffendichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffendichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie geseichter) erninderstene Talgetet Gerinden Gebenter Geden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem aussellung surgeführt)

O' Veröffendichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P' Veröffendichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffendlicht worden ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3 0. 03. 95 9. März 1995 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL. 2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 Van Puymbroeck, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03824

Kategorie'	amg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
		
X	EP,A,O 183 119 (RESEM S.P.A.) 4. Juni 1986	1-8
	siehe Ansprüche 1-7 siehe Seite 4, Absatz 4 - Seite 5, Absatz	
	Siene Seite 4, Absatz 4 - Seite 3, Absatz	
	siehe Seite 6. Absatz 4	
	siehe Seite 8, Absatz 5 - Seite 9, Absatz	
	1	
	siehe Seite 10, Absatz 7 - Seite 11,	
	Absatz 2	
χ	EP,A,O 350 040 (PRESIDENZA DEL CONSIGLIO)	1-8
	10. Januar 1990	
	siehe Ansprüche 1,2,6,7,11,12,14 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 21	
	siehe Seite 4, Zeile 47 - Seite 5, Zeile	
	23	
		1
A	DE,A,40 10 176 (BASF LACKE) 2. Oktober	*
	1991 in der Anmeldung erwähnt	
	siehe Ansprüche 1,5,6	
	siehe Seite 4, Zeile 20 - Zeile 57	
		1
A	EP,A,O 098 752 (RESEM S.P.A.) 18. Januar	-
	1984 siehe Ansprüche 1,2,7	
	siehe Seite 11, Zeile 22 - Seite 13, Zeile	
	i g	
	siehe Seite 14, Zeile 9 - Zeile 14	
A	EP,A,0 401 565 (PPG INDUSTRIES) 12.	1,9,10
^	Dezember 1990	
,	siehe Ansprüche 1,3,7-9,15	
	siehe Beispiele 1,2	
,	EP,A,O 424 705 (BASF) 2. Mai 1991	1
A	siehe Ansprüche 1,13-15	
l	siehe Seite 4, Zeile 19 - Seite 6, Zeile	
	12	*
i	siehe Seite 6, Zeile 57 - Seite 7, Zeile	
	33	
1		
1		
	-	
		9
1		
1		
l		

Formblett PCT/ISA/210 (Fortestung von Blatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

b. .ationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03824

			1	- 1, COOL 1	
Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0522420	13-01-93	DE-A-	4122266	07-01-93	
El W GOEFIE	10 01 00	AU-A-	1939292	07-01-93	
		JP-A-	5194688	03-08-93	
EP-A-0183119	04-06-86	JP-A-	61115926	03-06-86	
EP-A-0350040	10-01-90	DE-D-	68918014	13-10-94	
		DE-T-	68918014	22-12-94	
		ES-T-	2059643	16-11-94	
		JP-A-	2086610	27-03-90	
		US-A-	5023294	11-06-91	
DE-A-4010176	02-10-91	T-TA	110749	15-09-94	
		DE-D-	59102754	06-10-94	
		WO-A-	9115528	17-10-91	
		EP-A-	0521928	13-01-93	
		ES-T-	2064096	16-01-95	
		JP-T-	5501124	04-03-93	
		US-A-	5334420	02-08-94	
EP-A-0098752	18-01-84	JP-B-	6043476	08-06-94	
2. 7. 0000.00		JP-A-	59030814	18-02-84	
		US-A-	4497932	05-02-85	
EP-A-0401565	12-12-90	AU-B-	612933	18-07-91	
U , (, U ,)		AU-A-	5479990	24-01-91	
•		CA-A-	2016097	30-11-90	
**		CN-A-	1047685	12-12-90	
		DE-D-	69016264	09-03-95	
		JP-A-	3012461	21-01-91	
		KR-B-	9310435	25-10-93	
		US-A-	5071904	10-12-91	
EP-A-0424705	02-05-91	US-A-	5169719	08-12-92	
 ,, .		AU-B-	635768	01-04-93	
		AU-A-	6226490	11-04-91	
		CA-A-	2021326	07-04-91	
		JP-A-	3166212	18-07-91	

Pormblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentřamilie)(Juli 1992)